

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 764 905

②1 N° d'enregistrement national :

97 08071

⑤1 Int Cl⁶ : C 22 B 13/06, B 32 B 31/30

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.06.97.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : PECHINEY ELECTROMETALLURGIE
SOCIÉTÉ ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : RAPP JACQUES.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.12.98 Bulletin 98/52.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : PECHINEY.

⑤4 PROCÉDE DE TRAITEMENT DU PLOMB FONDU PAR LE CALCIUM ET FIL A BASE DE CALCIUM POUR CE
TRAITEMENT.

⑤7 L'invention concerne un procédé de traitement du
plomb à l'état fondu par le calcium ou ses alliages, dans le-
quel le calcium est introduit dans le bain de manière réguli-
ère et continue sous forme d'un fil fourré comportant une
charge de calcium ou d'alliage de calcium à l'intérieur d'une
gaine fusible ou décomposable à une température inférieu-
re à 600°C.

Elle concerne également un fil fourré pour la mise en
oeuvre du procédé. Le rendement d'addition en calcium ou
en éléments d'alliage tels que le magnésium ou l'aluminium
est amélioré.

FR 2 764 905 - A1



**Procédé de traitement du plomb fondu par le calcium et fil à base de calcium
pour ce traitement**

5

Domaine de l'invention

- 10 L'invention concerne un procédé de traitement du plomb à l'état fondu utilisant le calcium ou les alliages de calcium, notamment l'affinage du plomb et la préparation d'alliages plomb-calcium. Elle concerne également les fils à base de calcium utilisés pour ces traitements.

15 **Etat de la technique**

L'utilisation simultanée de calcium et de magnésium pour l'affinage du plomb, notamment pour en éliminer le bismuth, est connue depuis plus de 60 ans, c'est-à-dire depuis la mise au point du procédé Kroll-Betterton. La fabrication d'alliages plomb-calcium, en particulier les alliages faiblement alliés en calcium destinés à la préparation
20 des grilles de batteries au plomb, nécessite l'addition dans le plomb fondu de calcium et éventuellement d'aluminium. Dans ces deux cas, le calcium, le magnésium ou l'aluminium sont ajoutés sous forme de morceaux massifs de métaux purs ou d'alliages entre ces métaux, principalement alliages Ca-Mg et Ca-Al.

- 25 La difficulté principale rencontrée lors de l'introduction de ces métaux ou alliages dans le bain de plomb tient à l'importante différence de leur densité (1,5 pour Ca et 1,7 pour Mg) par rapport à celle du plomb (10,5), ce qui tend à les maintenir à la surface du bain et entraîne des pertes importantes par oxydation à l'air.

Le brevet FR 2514786 de la société Extramet propose d'utiliser pour le débismuthage
30 du plomb un alliage Mg-Ca contenant de 25 à 45% de Ca sous forme de granules injectés dans le bain de plomb fondu à l'aide d'un gaz porteur inerte. La fabrication de tels granulés est décrite dans le brevet EP 0048713 de la même société. La technique

2

d'injection permet effectivement d'améliorer le rendement du traitement, mais elle oblige à investir dans un matériel d'injection coûteux.

Objet de l'invention

5

Le but de la présente invention est de permettre un traitement efficace, simple et économique du plomb par le calcium en évitant les pertes de calcium par oxydation.

L'invention a pour objet un procédé de traitement du plomb fondu par le calcium ou les alliages de calcium dans lequel le calcium ou ses alliages sont introduits dans le
10 bain de manière continue et régulière à l'aide d'un fil fourré constitué d'une charge de calcium ou d'alliages de calcium entourée d'une gaine en matériau fusible ou décomposable à une température inférieure à 700°C. Elle a également pour objet un fil fourré à base de calcium destiné à ce traitement.

15

Description de l'invention

L'invention repose sur l'idée d'utiliser, pour éviter l'oxydation prématurée du calcium et de ses alliages à la surface du bain de plomb, la technique de fil fourré utilisée couramment en sidérurgie dans le but d'obtenir une pénétration plus profonde du
20 produit dans la fonte liquide. On utilise par exemple, pour l'affinage de l'acier, des fils fourrés à gaine acier remplis de poudre de calcium, souvent mélangée à d'autres produits en poudre tels que le fer, l'aluminate de chaux ou des flux. Le brevet EP 0137618 de Pfizer décrit un exemple d'utilisation de cette technique de fil fourré. On peut utiliser également du fil de calcium massif obtenu par extrusion, comme indiqué
25 dans les demandes de brevet japonaises JP 54-072708, JP 54-072710 et JP 54-072750 d'Hitachi Cable ou le brevet RU 2011685. Cependant, les fils à gaine acier utilisés en sidérurgie ne conviennent pas au traitement du plomb, car ils conduisent à un apport indésirable de fer dans le plomb et la dissolution du fil est trop lente compte-tenu de la température du bain à traiter.

30

La demanderesse a constaté que, pour le traitement du plomb, la technique du fil fourré pouvait être utilisée de manière efficace et sûre à condition que la gaine puisse disparaître assez vite au contact du plomb liquide à partir de sa température de fusion (327°C), tout en subsistant un certain temps dans le bain fondu pour permettre

d'atteindre une profondeur d'injection suffisante. De bons résultats ont été obtenus avec des gaines en polymères, par exemple en polyéthylène ou en polypropylène, ou avec des gaines métalliques à point de fusion inférieur à 600°C, par exemple en ~~plomb, en aluminium ou en zinc.~~

- 5 Les fils à gaine plastique peuvent être réalisés soit par formage d'une feuille de polymère, soit en utilisant un tube préformé, soit par une technique de coextrusion, comme celle décrite dans le brevet EP 0559589 au nom de la demanderesse. Les fils à gaine métallique peuvent être fabriqués selon la technique habituelle pour les fils fourrés à gaine acier, c'est à dire par profilage au galet d'un tube à bords jointifs non
10 soudés à partir d'une bande métallique.

La charge en calcium ou en alliage de calcium, tels que les alliages Ca-Al ou Ca-Mg peut être constituée de poudre ou d'un mélange de poudres des métaux purs ou de leurs alliages. Elle peut être également constituée d'un fil massif de calcium ou d'alliage de calcium obtenu par extrusion.

- 15 L'utilisation d'un fil fourré selon l'invention permet d'améliorer le rendement d'addition du calcium, du magnésium et/ou de l'aluminium aussi bien dans l'affinage du plomb que dans l'élaboration des alliages Pb-Ca.

Exemples

20

Exemple 1

- Dans un four à induction équipé d'un creuset d'une capacité de 10 l, on a fondu 65 kg de plomb à une température de 420°C. La puissance du four a été ensuite ajustée pour
25 maintenir cette température. On a ajouté à la surface du bain un morceau de calcium de 34 g et un morceau de magnésium de 66 g. Après 30 mn de maintien, la surface du bain a été décrassée, puis le métal a été brassé et on a prélevé un échantillon pour analyse.

- Les teneurs en calcium et magnésium sont respectivement de 420 et 830 ppm soit un
30 rendement d'addition de 80,5% en Ca et 82% en Mg.

Exemple 2

4

Une opération identique à celle de l'exemple 1 a été réalisée avec un morceau d'alliage Mg-Ca à 34% en poids de calcium. L'analyse du plomb après traitement conduit à une teneur de 450 ppm de Ca et 870 ppm de Mg, soit un rendement d'addition de 86,5% en Ca et 86,1% en Mg.

5

Exemple 3

Une opération identique à celle de l'exemple 1 a été reproduite avec un fil fourré à gaine plomb chargé de 34% en poids de calcium en grains de taille comprise entre 0,4 et 2 mm, et de 66% de magnésium en grains de taille comprise entre 0,3 et 0,8 mm.

Le fil de diamètre extérieur 13 mm, logé dans une gaine d'épaisseur 0,5 mm, est maintenu en position verticale au dessus du bain de plomb et laissé libre de descendre dans ce bain au fur et à mesure de sa dissolution. L'analyse du plomb en fin de traitement indique une teneur de 470 ppm de Ca et 900 ppm de Mg, soit un rendement d'addition de 90,3% en Ca et 89,1% en Mg, ce qui représente une augmentation sensible par rapport au mélange de l'exemple 1 ou de l'alliage de l'exemple 2.

Exemple 4

20

On a reproduit l'essai de l'exemple 3 avec un fil composite constitué d'un fil massif d'alliage Mg-Ca à 34% de Ca, extrudé à un diamètre de 12 mm et gainé d'une bande de plomb d'épaisseur 0,5 mm. L'analyse du plomb après traitement donne une teneur de 485 ppm de Ca et de 930 ppm de Mg, soit un rendement d'addition de 93,2% en Ca et 92% en Mg.

Exemple 5

On reproduit l'essai de l'exemple 4 avec un fil extrudé gainé de plomb en alliage Mg-Ca à 20,6% de Ca. L'analyse du plomb après traitement donne une teneur de 295 ppm de Ca et de 1120 ppm de Mg, soit un rendement d'addition de 93% en Ca et 91,7% en Mg. On constate que la diminution de la teneur en Ca de l'alliage Mg-Ca

n'entraîne aucune différence significative dans les rendements d'addition, ni dans les vitesses de dissolution.

Exemple 6

5

Cet exemple et les suivants concernent l'addition de calcium et d'aluminium dans le plomb fondu pour réaliser un alliage contenant 0,1% de Ca et 0,05% d'Al.

Dans le même four à induction que celui de l'exemple 1, on a fondu une charge de 65 kg de plomb qu'on a maintenue à une température de 550°C. Pour obtenir l'alliage à
10 la composition désirée, il a fallu introduire 122 g de Ca et 65 g d'Al en morceaux, soit un rendement d'addition de 53,3% en Ca et 50% en Al. Si on remplace les morceaux par de la grenaille, il ne faut que 89 g de Ca et 48 g d'Al, soit un rendement d'addition de 73% en Ca et 67,7% en Al.

15 Exemple 7

Pour obtenir un alliage de plomb à 0,14% de Ca et 0,04% d'Al, on a introduit 146 g de morceaux d'alliage Ca-Al à 27% d'Al, soit un rendement de 85% en Ca et de 77% en Al

20

Exemple 8

Au lieu des grenailles de calcium et d'aluminium introduites directement dans le bain de l'exemple 6, on a utilisé un fil à gaine de plomb contenant 69 g de grenailles de Ca
25 et 38 g de grenailles d'Al, soit un rendement de 94% en Ca et de 85% en Al. On constate que l'utilisation d'un fil fourré conduit à une amélioration significative du rendement d'addition des 2 éléments.

Exemple 9

30

Pour obtenir le même alliage de plomb que dans l'exemple 6, on a utilisé un fil fourré de diamètre 13 mm, constitué d'une gaine d'aluminium d'épaisseur 0,7 mm et d'une charge de grenaille de calcium de granulométrie < 2 mm, soit 148 g de Ca et 77 g

2764905

6

d'Al par mètre de fil. Il a fallu 0,46 m de fil pour atteindre la composition désirée de l'alliage de plomb, soit un rendement d'addition de 95% en Ca et 91% en Al.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement du plomb à l'état fondu par le calcium ou ses alliages,
~~caractérisé en ce que le calcium est introduit dans le bain de manière régulière et~~
5 continue sous forme d'un fil fourré comportant une charge de calcium ou
d'alliage de calcium à l'intérieur d'une gaine fusible ou décomposable à une
température inférieure à 600°C.
2. Fil fourré constitué d'une gaine protectrice et d'une charge à base de calcium ou
10 d'alliage de calcium, caractérisé en ce que la gaine est constituée d'un matériau
fusible ou décomposable à une température inférieure à 600°C.
3. Fil selon la revendication 2, caractérisé en ce que la gaine est en polymère.
- 15 4. Fil selon la revendication 3, caractérisé en ce que la charge et la gaine polymère
sont coextrudées.
5. Fil selon la revendication 2, caractérisé en ce que la gaine est en plomb.
- 20 6. Fil selon la revendication 2, caractérisé en ce que la gaine est en aluminium.
7. Fil selon la revendication 2, caractérisé en ce que la gaine est en zinc.
8. Fil selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisée en ce que la charge est
25 constituée de poudre de calcium ou d'alliage de calcium, ou d'un mélange de
poudres de calcium et de magnésium ou d'aluminium.
9. Fil selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que la charge de calcium
ou d'alliage de calcium est un fil massif extrudé.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
nationalFA 545082
FR 9708071

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|--|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| A,D | FR 2 514 786 A (EXTRAMET) * revendication 1 * | 1,2 |
| A,D | EP 0 048 713 B (EXTRAMET) * revendication 1 * | 1,2 |
| A,D | EP 0 137 618 B (PFIZER INC.) * revendication 1 * | 1,2 |
| A,D | JP 54 072 708 A (HITACHI CABLE LTD) * figures 1,2 * & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 095 (C-055), 11 août 1979 & JP 54 072708 A (HITACHI CABLE LTD), 11 juin 1979, * abrégé * | 1,2 |
| A,D | JP 54 072 710 A (HITACHI CABLE LTD) * figures 1,2 * & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 095 (C-055), 11 août 1979 & JP 54 072710 A (HITACHI CABLE LTD), 11 juin 1979, * abrégé * | 1,2 |
| A,D | JP 54 072 750 A (HITACHI CABLE LTD) * figures 1,2 * & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 095 (C-055), 11 août 1979 & JP 54 072750 A (HITACHI CABLE LTD), 11 juin 1979, * abrégé * | 1,2 |
| -/- | | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 2 février 1998 | | Sutor, W |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou amorce-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | |

DOMAINES TECHNIQUES
RECHERCHES (Int.CL.6)

C22B

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C19)

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2764905

N° d'enregistrement
national

FA 545082
FR 9708071

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| A,D | RU 2 011 685 C (A. A. NERITIN) * revendication * & DATABASE WPI Section Ch, Week 9504 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M21, AN 95-029224 & RU 2 011 685 C (NERITIN A A) , 30 avril 1994 * abrégé * | 1,2 |
| X,D | EP 0 559 589 B (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) * revendication 1 * | 2 |
| A | CH 665 852 A (GEORG FISCHER AKTIENGESELLSCHAFT) * revendication 1 * | 2 |
| X | FR 2 711 376 A (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) | 2 |
| Y | * revendications 1,4 * | 1 |
| Y | US 1 428 041 A (G. J. KROLL) * revendications 1,6 * | 1 |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 2 février 1998 | | Sutor, W |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O: divulgation non-écrite P: document intermédiaire</p> <p>T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | |

2

EPO FORM 1503 02/92 (P4/C13)